

532,875

Rec'd PCT/PTO 28 APR 2005

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039739 A1

- (51) 国際特許分類: C03C 17/25, B05D 7/00, 7/24
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013905
 (22) 国際出願日: 2003年10月30日 (30.10.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願 2002-315258

2002年10月30日 (30.10.2002) JP

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 Osaka (JP). 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および

- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾花 茂樹 (OBANA, Shigeki) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 田中 啓介 (TANAKA, Keisuke) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 田中 博一

(TANAKA, Hirokazu) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 辻本 光 (TSUJIMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 田丸 博 (TAMARU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 高濱 孝一 (TAKAHAMA, Kouichi) [JP/JP]; 〒571-8686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒102-0083 東京都千代田区麹町5丁目7番 秀和紀尾井町TBRビル922号 Tokyo (JP).

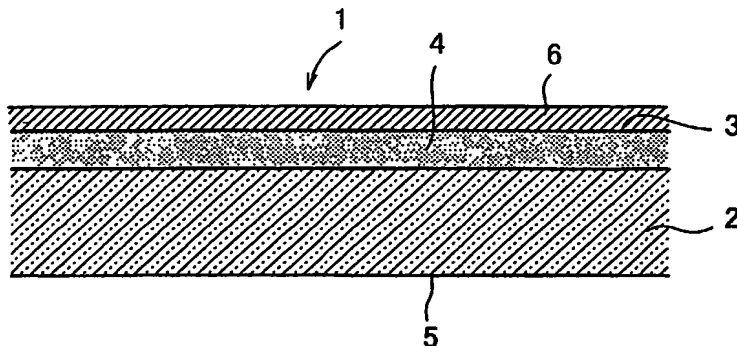
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF FORMING THIN FILM ON GLASS SUBSTRATE AND GLASS SUBSTRATE COATED WITH THIN FILM

(54) 発明の名称: ガラス基板への薄膜形成方法および薄膜被覆ガラス基板



(57) Abstract: A method of uniformly forming a functional thin film on a surface of glass substrate of large size used for building, etc.; and a glass substrate coated with thin film, formed by the method. Use is made of a plate glass of large size produced by the float bath method wherein molten glass is caused to flow on a bath of Sn so as to effect gradual hardening, thereby forming a flat plate of glass. The bottom surface, formed in contact with the Sn bath, of the plate glass is sprayed with a coating liquid containing an alcohol as a solvent and containing 5 to 15 mass% of water to thereby effect coating while

controlling the wettability of glass substrate with the coating liquid. Thus, a uniform thin film of metal oxide is formed on the glass substrate.

(57) 要約: 建築用途等の大寸法ガラス基板表面に機能性の薄膜を均一に形成する方法およびこの方法によって形成した薄膜被覆ガラス基板を提供する。溶融ガラスをSn浴上に流しながら徐々に硬化させてガラス平板を形成させるフロートバス法によって製造した大寸法の板ガラスを使用し、この板ガラスのSn浴に接して形成されたボトム面に、アルコールを溶媒とし、かつ5質量%以上、15質量%以下の水を含む塗布液をスプレーし、塗布液の該ガラス基板に対する濡れ性をコントロールしながらコーティングし、均一な金属酸化物薄膜を形成する。

WO 2004/039739 A1



パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

ガラス基板への薄膜形成方法および薄膜被覆ガラス基板

5 技術分野

本発明は、建築用途等の大寸法ガラス基板表面に、ムラのない均一な薄膜を形成する方法およびこの方法で形成された薄膜被覆ガラス板に関する。

背景技術

- 10 建築用途等の大寸法（大型）ガラス基板表面に紫外線遮蔽、遮熱、導電、防汚、親水、撥水、着色等、各種機能を付加する目的で薄膜を形成することが行われている。このような機能性薄膜の形成方法として、基板上に直接固体の膜を形成する乾式法その他、基板上に塗布液をコーティング後、乾燥、熱処理して薄膜を形成する湿式法が知られている。機能性薄膜形成において、様々な組成の液が調合可
15 能な塗布液を用いる湿式法は、一つの魅力的な方法として盛んに用いられている。湿式法の代表的な方法としては、スピンコーター法、ロールコーター法、フローコーター法、ディッピング法、スプレー法等が知られている。

- 前記スピンコーター法は、ガラス基板を高速で回転させ、表面に塗布液を滴下して均一に拡げ、薄膜を形成する方法である。しかし大寸法のガラス基板をコー
20 ティングするには装置が大型になり、また保持したガラスを高速で回転させるためには大掛かりな保持設備や安全対策が必要となるので、この方法で建築用途の大寸法ガラス基板上にコーティングを行うことは、実質上不可能である。

- ロールコーター法は、ガラス基板を搬送しながらガラス基板表面にコーティングロールを接触させ、薄膜を形成する方法である。この場合、コーティングロー
25 ル全体が均一にガラス基板に接するよう表面レベルを一定に保つ必要があるが、大寸法のガラス基板を扱う場合、コーティングロール幅が大きくなるためコーティングロールのたわみ等の影響を大きく受けて不均一な薄膜となり易い。

- フローコーター法は、ガラス基板を搬送しながらガラス基板上に塗布液を幅方向均一に滴下し、薄膜を形成する方法である。この方法では、均一な薄膜の形成
30 のために、塗布液に高い粘性が要求される。塗布液の粘度が低いと、ガラス基板

の幅方向及び搬送方向に、ムラが生じてしまう。そのため、使用できる塗布液が限られている。

ディッピング法は、ガラス基板を塗布液内に浸漬した後に、引き上げて薄膜を形成する方法である。この方法で均一な薄膜を形成するためには、引き上げの際
5 の速度制御や振動防止、雰囲気制御などが不可欠であり、また引き上げ速度をあまり大きく出来ないこと、片面にのみコーティングする場合にはマスキングの工程が必要であること等から、生産性が低いと言う問題がある。

スプレー法は、ガラス基板を搬送しながら表面に塗布液を噴霧して薄膜を形成する方法であり、生産性の観点からは建築用の大寸法ガラスに最も向いている。

10 しかし大寸法のガラス基板では、ガラス基板表面全体に均一量を噴霧するのは難しく、外観ムラが生じることが多い。また、均一な薄膜を得るためには、ガラス基板の表面温度の制御が重要である。

フロートバス出口から出て成形工程が終了する間のリボン状ガラス表面に、チタン酸水溶液をスプレーしてガラス基板の保有熱で酸化チタン膜を形成する方法
15 が示されているが（特許文献1）、ガラス基板が高温のためチタン酸水溶液の蒸発が早く、均一な厚さの薄膜を形成することは難しかった。

このようにこれまで、建築用途等の大寸法ガラス基板表面に、湿式法にて機能性薄膜を均一に形成することは難しかった。

【特許文献1】

20 特開2001-80939号公報

本発明の目的は、建築用途等の大寸法ガラス基板表面に機能性の薄膜を均一に形成する方法およびこの方法によって形成した薄膜被覆ガラス基板を提供することにある。

25 発明の開示

本発明のガラス基板への第1の薄膜形成方法は、大型ガラス基板上に、スプレー法によって薄膜を形成する方法であって、前記大型ガラス基板として、熔融ガラスをSn浴上に流し出して徐々に硬化させるフロートバス法によって製造した板状ガラスを使用し、この板状ガラスのSn浴に接して形成されたボトム面に、

30 アルコールを溶媒とする塗布液をスプレーコーティングし、金属酸化物薄膜を形

成する方法である。

また本発明のガラス基板への第2の薄膜形成方法は、大型ガラス基板上に、スプレー法によって薄膜を形成する方法であって、アルコールを溶媒とし、かつ5質量%以上、15質量%以下の水を含有した塗布液をガラス基板上にスプレーし、
5 塗布液の前記ガラス基板に対する濡れ性を制御しながらコーティングを行い、金属酸化物薄膜を形成する方法である。

さらに本発明のガラス基板への第3の薄膜形成方法は、大型ガラス基板上に、スプレー法によって薄膜を形成する方法であって、前記大型ガラス基板として、溶融ガラスをSn浴上に流し出して徐々に硬化させるフロートバス法によって製造した板状ガラスを使用し、この板状ガラスのSn浴に接して形成されたボトム面に、アルコールを溶媒とし、かつ5質量%以上、15質量%以下の水を含有した塗布液をスプレーし、塗布液の前記ガラス基板に対する濡れ性を制御しながらコーティングを行い、金属酸化物薄膜を形成する方法である。

上記第1～第3の薄膜形成方法において、塗布液に含有せしめる水は、金属酸化物原料のアルコール溶液を作製した後に添加することが好ましい。このようにすることで形成された薄膜にムラが生じ難くなる。

前記金属酸化物薄膜が酸化チタン及び／又は酸化珪素を含む薄膜である場合には、ガラス基板上へ防汚機能を付加することができる。また、前記ガラス基板の温度を、35℃以下に保ちながら前記塗布液をスプレーコーティングすること、
20 さらにその後ガラス基板の表面温度を100℃以上300℃以下に上げることも好ましい。このような方法で製造された本発明の薄膜被覆ガラス基板は、被覆した機能薄膜の種類によって各種の用途に使うことができる。

図面の簡単な説明

25 第1図はフロートバス法により製造したガラス基板の一例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施の形態について添付した図面に基づき説明する。

第1図はフロートバス法により製造したガラス基板の一例を示す断面図である。
30 ガラス基板1は、溶融ガラスを錫（Sn）浴上に流し出しながら徐々に硬化させ

て製造するため、フロートガラス 2 の Sn 浴に面して成型されたボトム面 3 には酸化錫の拡散層 4 が存在している。この拡散層 4 とは、ボトム面表面にて酸化錫 (SnO_2) 濃度が最も高く、ガラス内部への深度が大きくなるに従い SnO_2 濃度が小さくなっている層のことであり、代表的には、ボトム面表面から 1 ~ 2 nm の深さでの SnO_2 濃度は約 30 wt %、100 nm 深さでの SnO_2 濃度は約 5 wt %、2000 nm 深さでの SnO_2 濃度は約 1 wt % である。

ボトム面 3 の反対面はトップ面（火造り面とも言う）5 と呼ばれ、フロートガラス 2 が露出している。なお、フロートバス法による製造装置から考えると、本来、第 1 図は上下逆さまでであるが、本発明においては、スプレーコーティングするものがボトム面であるためこのような配置とした。製造されるガラス基板は 2 m 幅あるいはそれ以上の大寸法であることが多い。

本発明の薄膜形成方法の第 1 の方法は、ボトム面 3 にアルコールを溶媒とする塗布液をスプレーコーティングして金属酸化物薄膜 6 を形成する方法である。ボトム面にアルコールを溶媒とする塗布液をスプレーコーティングした場合、薄膜 6 は均一な膜になり易い。

均一な膜が得られるメカニズムは以下のように考えられる。基板表面にスプレーされた塗布液の液滴が基板上で拡がり、別の液滴とつながって均一な液膜となった後、乾燥固化し、均一な厚みや外観を持つ薄膜となる。すなわち、塗布液と基板との濡れ性（接触角）が、薄膜の均一性に大きな影響を及ぼす。

塗布液の基板に対する濡れ性が高すぎる（接触角が低すぎる）場合、基板に到達した液滴は直ちに拡がり、急激に表面積が大きくなるので、直ちに溶媒が蒸発してしまい、別の液滴と充分につながらないうちに固化してしまい、薄膜の厚みや外観に不均一が生じる。一方、塗布液の基板に対する濡れ性が低すぎる（接触角が高すぎる）場合、液滴の拡がりが遅すぎ、均一な液膜が形成されないの、やはり薄膜の厚みや外観に不均一が生じる。

塗布液と基板との濡れ性がある関係の場合には、液滴の拡がり速度と溶媒の蒸発速度のバランスが取れ、均一な液膜が形成されるので、厚みや外観が均一な薄膜が形成されると考えられる。

ボトム面 3 には酸化錫拡散層 4 が形成されており、表面の酸化錫濃度が高い。そのため、トップ面 5 に比較して水やアルコール等に対する濡れ性が低い（接触

角が高い)。したがって、塗布液の濡れ性が適度にコントロールされて均一なコーティングが達成される。

本発明の薄膜形成方法の第2の方法は、アルコールを溶媒とし、かつ5質量%以上、15質量%以下の水を含む塗布液をガラス基板上にスプレーし、塗布液の前記ガラス基板に対する濡れ性を制御しながらコーティングを行い、金属酸化物薄膜を形成する方法である。アルコールに前記量の水を添加することにより、液滴の拡がり速度と溶媒の蒸発速度のバランスが取れ、均一な液膜が形成されるので、厚みや外観が均一な薄膜が形成される。

メタノール、エタノール等、水よりも沸点の低いアルコール溶媒に水を添加すると、見掛け上の溶媒の沸点が高くなり、ガラス基板上で溶媒が急激に蒸発しなくなる。また、水の添加によって塗布液の表面張力が大きくなり、塗布液とガラス基板との濡れ性が低下し、ガラス基板上での液滴の急激な拡がりが抑制される。この二つの効果によって、ガラス基板上にスプレーされた塗布液が均一な液膜となり、厚みや外観が均一な薄膜が形成される。なお、メタノール、エタノール等のアルコールと水は均一に混和し、塗布液中で不均一が生じることがないので、アルコール溶媒への水の添加が好ましく用いられる。

アルコールを溶媒とする塗布液中の水含有量は、5質量%以上、15質量%以下である。水の添加量が5質量%よりも少ないとガラス基板面への塗布液の濡れ性が高すぎるため、液滴はガラス基板に接触すると同時に急速に拡がる。このため薄膜形成のために少量塗布したゾルゲル溶液は直ちに蒸発してしまい、ガラス基板表面には不均一な膜が形成されるので、5質量%よりも少ない水添加量は好ましくない。一方、水の添加量が15質量%よりも多いと、ガラス基板面へのゾルゲル溶液の濡れ性が低すぎるため、液滴はガラス基板に接触しても充分拡がらず不均一な液膜状態で溶媒が蒸発してしまうため、均一な薄膜を形成することができず、やはり好ましくない。

本発明で用いられる塗布液は、メタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコールを溶媒とするものであり、金属酸化物源として、金属アルコキシド、金属水酸化物コロイド、金属酸化物微粒子等のいずれかまたはこれらの混合物を含んでいる。例えば、金属アルコキシドを含む塗布液には、酸化珪素膜形成用液として、珪素アルコキシドを6質量%含有し、溶媒をメタノールとしたチッソ社

製の「リクソンコート」、酸化チタン－酸化珪素膜形成用塗布液として、(Ti/Si)モル比=(20/80)、固形分10質量%の大八化学社製「CG-19Ti」、などがある。これら塗布液には酸化チタン微粒子を分散させて、酸化チタン成分を増加させても良い。

- 5 防汚が目的の親水性膜を形成するためには、例えばメタノールを溶媒とし、チタンアルコキシドなどのTi化合物及び／又はシリコンアルコキシドなどのSi化合物を含むものが例示できる。この塗布液をガラス基板にコーティングした後、に焼成することで、酸化チタン及び／又は酸化珪素を含む薄膜6を形成する。酸化チタン及び／又は酸化珪素を含む薄膜6を形成したガラス基板を窓ガラス等に
- 10 使用すれば、砂塵汚れが付着しても、降雨によって汚れが洗い流される、所謂セルフクリーン性能（防汚性能）が発揮され、汚れが除去される。

本発明の薄膜形成方法の第3の方法は既述の第1の方法と第2の方法とを組み合わせたものであり、ボトム面3にアルコールを溶媒とする塗布液をスプレーコーティングするが、このときに塗布液に対して、5質量%以上、15質量%以下

15 の量の水を含有させ、塗布液の該ガラス基板に対する濡れ性を制御して金属酸化物薄膜を形成する方法である。

第1～第3の薄膜形成方法のいずれの場合も、塗布液に含有せしめる水は、金属酸化物原料のアルコール溶液を作製した後に添加することが好ましい。このようにすることで形成された薄膜にムラが生じ難くなる。

- 20 上記第1～第3の薄膜形成方法のいずれの場合も、塗布液をスプレーコーティングする前に、ガラス基板面に付着した有機分を除去することが好ましい。有機分除去の例としては、ガラス基板面を酸化セリウム等で洗浄処理する方法がある。ガラス基板面の付着有機物を除去することで、塗布液の濡れ性が安定し、板面全体に均一な薄膜を形成しやすくなる。

- 25 また、前記ガラス基板の表面温度を35℃以下、好ましくは10～30℃に保ちながら、塗布液をスプレーコーティングすることが好ましい。ガラス基板面の温度が35℃以上では、塗布液の溶媒蒸発速度が速くなりすぎて均一な薄膜が得られないことがある。ガラス基板の温度を35℃以下に保つことで、溶媒蒸発速度の不均一が抑制され、均一な薄膜を形成することが容易となる。

- 30 前記ガラス基板の表面温度を35℃以下に保ちながら、前記塗布液をスプレー

コーティングし、その後ガラス基板の表面温度を100℃以上300℃以下に上げることも好ましい。この加熱により、膜の強度が上がり、より耐久性の高い膜となる。加熱温度が100℃より低い場合には、加熱の効果が小さく、十分な強度の膜とならず、またガラス基板と膜との接着強度も低いので好ましくない。また、加熱温度が300℃より高いと、加熱後の冷却時にガラス基板が割れる場合が多く、割れないような条件で徐冷すれば生産性が低下するなどの点から好ましくない。加熱は、公知の方法を用いれば良く、電気炉、ガス炉などを用いた赤外線加熱の方法が例示できる。

以上のような方法で薄膜が形成された本発明の薄膜被覆ガラス基板は、大寸法のガラス基板の表面に、好ましくは50～500nm厚みの機能性膜が均一に形成されている。機能性膜の種類としては、防汚を目的とした親水性膜や光触媒膜、紫外線遮蔽膜、遮熱膜、導電性膜、撥水膜、着色膜等を挙げることができる。

以下、本発明を実施例によって詳述するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。(表)は実施例と比較例をまとめたものである。

【表】

内 容	混合順	(水(F)重量) /(溶液総重量)	コーティング面	溶 液	外 観	備 考
実施例1 水後添加(範囲下限)	(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)	5wt%	ボトム		良	
実施例2 水後添加(範囲上限)	(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)	10wt%	ボトム		良	
比較例1 水後添加なし	(A)+(B)+(C)+(D)+(E)		ボトム		白ムラ	
比較例2 水後添加(範囲より下)	(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)	2wt%	ボトム		白ムラ	水添加少ないと効果出ない
比較例3 水後添加(範囲より上)	(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)	15wt%	ボトム	白沈殿	—	水添加多いと反応進んで沈殿
比較例4 実施例3にてトップ面コーティング	(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)	5wt%	トップ		白ムラ	トップ面はボトム面より悪い
比較例5 実施例3にてタールより水を先に添加	(A)+(B)+(C)+(D)+(E)+(F)	5wt%	ボトム	白沈殿	—	水を先添加すると反応進んで沈殿

(ポイント) ①水後添加なし、あるいは量が少ないと、外観改善効果がない(比較例1, 2)
②水後添加しすぎると、反応が進みすぎて沈殿が生じる(比較例3)
③トップ面コーティングはボトム面比べてムラが悪い(比較例4)
④水をメタノールより先に添加すると、反応が早く進み、沈殿が生じる(比較例5)

(表)において、溶液材料、混合比、混合手順については以下の通りである。

(1) 先ず、溶液材料としては以下の(A)～(F)を用いた。

(A) チタン微粒子を含む化合物

(例) 酸化チタン水ゾル (固形分量 20 wt %)

5 (B) シリコーン樹脂

(例) テトラエキシシラン+メタノール+水+希塩酸

→ 60℃ / 2 hr 加熱 → 平均分子量 950

(C) ジルコニウムアルコキシド

(例) $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 、

10 $Zr(OC_4H_9)(C_5H_7O_2)(C_6H_9O)_2$

(D) コロイダルシリカ

(例) シリカメタノールゾル (固形分量 20 wt %)

(E) メタノール

(F) 水

15 (2) 混合比は以下の通りとした。

固形分比

(TiO₂重量) : (Zr 元素含有物重量) : (シリコーン樹脂重量) : (SiO₂粒子重量) = 1 : 0.05 : 1 : 0.5

(Zr 元素含有物重量) / (TiO₂重量) = 0.05

20 (SiO₂粒子重量) / (TiO₂重量) = 0.5

(溶液中の全固形成分重量) : (溶液総重量) : 1 : 100

(3) 混合手順

① 固形分を含む溶液 (A)～(D) を混合する。

② メタノールで希釈する。

25 ③ 最後に水を添加する。

④ 1 hr 以上室温で保持する。

産業上の利用可能性

30 本発明のガラス基板への薄膜形成方法は、大型ガラス基板のボトム面に、アルコールを溶媒とする塗布液をスプレーコーティングするか、水を添加したアルコ

ール溶媒の塗布液を用いてスプレーコーティングするか、または、これら両方の手段を組み合わせたものであり、いずれの手段においても、塗布液の蒸発速度と拡がり速度とが適度に制御されて均一な薄膜を形成することができる。

- また、前処理として、ガラス面に付着した有機分を除去しておいたり、コーティング条件としてガラス基板の温度を35℃以下に調整しておけば、より均一な薄膜を形成することができる。

上記薄膜形成方法によって得られる本発明の薄膜被覆ガラス基板は大寸法で、かつ均一な外観と機能を有しているため、高層建築や一般家庭用の窓ガラス、その他建造物の採光用ガラス等、多種の用途に好適に使用できる。

請求の範囲

1. 大型ガラス基板上に、スプレー法によって薄膜を形成する方法であって、
前記大型ガラス基板として、熔融ガラスをSn浴上に流し出して徐々に硬化させる
5 フロートバス法によって製造した板状ガラスを使用し、この板状ガラスのSn
浴に接して形成されたボトム面に、アルコールを溶媒とする塗布液をスプレーコー
ティングし、金属酸化物薄膜を形成することを特徴とするガラス基板への薄膜
形成方法。
2. 大型ガラス基板上に、スプレー法によって薄膜を形成する方法であって、
10 アルコールを溶媒とし、かつ5質量%以上、15質量%以下の水を含む塗布
液をガラス基板上にスプレーコーティングし、金属酸化物薄膜を形成することを
特徴とするガラス基板への薄膜形成方法。
3. 大型ガラス基板上に、スプレー法によって薄膜を形成する方法であって、
前記大型ガラス基板として、熔融ガラスをSn浴上に流し出して徐々に硬化させる
15 フロートバス法によって製造した板状ガラスを使用し、この板状ガラスのSn
浴に接して形成されたボトム面に、アルコールを溶媒とし、かつ5質量%以上、
15質量%以下の水を含む塗布液をスプレーコーティングし、金属酸化物薄膜
を形成することを特徴とするガラス基板への薄膜形成方法。
4. 前記塗布液に含有する水のうち、全塗布液に対して5質量%以上、10質
20 量%以下の量の水を、金属酸化物原料のアルコール溶液を作製した後に添加する
ことを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載のガラス基板
への薄膜形成方法。
5. 前記金属酸化物薄膜が、酸化チタン及び／又は酸化珪素を含むことを特徴
とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載のガラス基板への薄膜形
25 成方法。
6. 前記塗布液がチタンアルコキシド及び／又はシリコンアルコキシドを含む
ことを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載のガラス基板
への薄膜形成方法。
7. 前記塗布液が酸化チタン微粒子及び／又は酸化珪素微粒子を含むことを特
30 徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれか1項に記載のガラス基板への薄膜

形成方法。

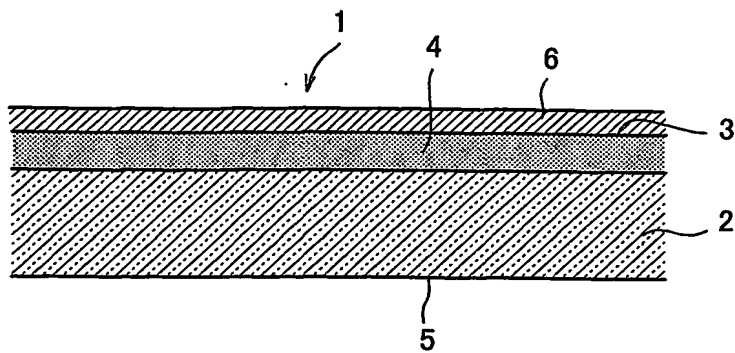
8. 前記ガラス基板の表面温度を35℃以下に保ちながら、前記塗布液をスプレーコーティングすることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載のガラス基板への薄膜形成方法。

5 9. 前記ガラス基板の表面温度を35℃以下に保ちながら、前記塗布液をスプレーコーティングし、その後ガラス基板の表面温度を100℃以上300℃以下に上げることを特徴とする請求の範囲第1項～第8項のいずれか1項に記載のガラス基板への薄膜形成方法。

10 10. 請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の方法で製造されたことを特徴とする薄膜被覆ガラス基板。

1/1

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C03C17/25, B05D7/00, B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C03C17/00-23/00, B05D7/00-7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-143293 A (Central Glass Co., Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.00), Claims 1; column 2, lines 23 to 29; column 3, line 19 to column 4, line 41 (Family: none)	1, 5-7, 10 <u>2, 3, 5-10</u> 4
Y A	JP 2000-219875 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 08 August, 2000 (08.08.00), Claim 1; column 9, lines 8 to 17; column 9, line 45 to column 10, line 7 (Family: none)	2, 3, 5-10 <u>4</u>
A	JP 3-265547 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd), 26 November, 1991 (26.11.91), Page 1, right column, lines 7 to 20 (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 December, 2003 (22.12.03)Date of mailing of the international search report
20 January, 2004 (20.01.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C03C17/25, B05D7/00, B05D7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C03C17/00-23/00, B05D7/00-7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-143293 A (セントラル硝子株式会社) 2000.05.23, 請求項1, 第2欄第23行~第29行, 第3欄第19行~第4欄第41行 (ファミリーなし)	1, 5-7, 10
Y		<u>2, 3,</u> <u>5-10</u>
A		4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.12.03

国際調査報告の発送日 20.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 敬士

4T

3386

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-219875 A (日本板硝子株式会社) 2000.08.08, 請求項1, 第9欄第8行~第17行, 第9 欄第45行~第10欄第7行 (ファミリーなし)	2, 3, 5-10
<u>A</u>		<u>4</u>
A	JP 3-265547 A (日本バーカライジング株式会社) 1991.11.26, 第1頁右欄第7行~第20行 (ファミリー なし)	1-10